

Alkaline treatment method for refining used oils

Patent number: ES2125208T
Publication date: 1999-03-01
Inventor: CHAVET BERNARD (FR)
Applicant: CHAVET BERNARD
Classification:
- **International:** C10M175/00; C10M175/02; C10M175/00; (IPC1-7): C10M175/00
- **European:** C10M175/00C; C10M175/00D; C10M175/02
Application number: ES19960924004T 19960621
Priority number(s): FR19950007484 19950622

Also published as:

WO9700928 (A1)
EP0835298 (A1)
US6072065 (A1)
FR2735785 (A1)
EP0835298 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for ES2125208T

Abstract of corresponding document: **US6072065**

PCT No. PCT/FR96/00974 Sec. 371 Date Apr. 20, 1998 Sec. 102(e) Date Apr. 20, 1998 PCT Filed Jun. 21, 1996 PCT Pub. No. WO97/00928 PCT Pub. Date Jan. 9, 1997 An alkaline treatment method for refining used oils, wherein (a) the used oils are distilled; (b) the resulting distillate is treated with an alkaline agent in the presence of a solvent selected from water, a monoalcohol, a polyalcohol and a mixture of said alcohols, said alkaline agent being present in a percentage by weight, based on the weight of the distillate, equal to the product $F \times (IA + IS)$, where F is a multiplier between 2 and 50 and IA and IS are the acid value and the saponification value respectively of said distillate, at a temperature of around 80-330 DEG C. for 2-200 minutes; (c) the reaction medium is washed with water then decanted to recover the oily phase; and (d) said oily phase is distilled. The method is useful for producing refined oils having excellent properties in that they are odorless and nearly colorless and in that they have a very low chlorine, phosphorus and silicon content.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 125 208**

⑤① Int. Cl.⁷: C10M 175/00

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **96924004.3**

⑧⑥ Fecha de presentación : **21.06.1996**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 835 298**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.1998**

⑤④ Título: **Procedimiento de refinado de aceites usados por tratamiento alcalino.**

③⑦ Prioridad: **22.06.1995 FR 95.07484**

⑦③ Titular/es: **Bernard Chavet
Le Henrietot
27210 Beuzeville, FR**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.09.2001

⑦② Inventor/es: **Chavet, Bernard**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.09.2001

⑦④ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 125 208 T3

DESCRIPCION

Procedimiento de refinado de aceites usados por tratamiento alcalino.

La presente invención se refiere a un procedimiento de refinado de aceites usados que permite obtener unos aceites refinados reutilizables en particular como aceite de base, como combustible, o en una refinería de petróleo.

Según la presente solicitud, se entiende por la expresión aceites usados un aceite o una mezcla de aceites en proporciones variables, de orígenes diversos que provienen en particular de aplicaciones industriales.

Como es bien conocido, los aceites destinados a usos industriales o para motores contienen diversos aditivos destinados a conferirles las propiedades específicas requeridas para las aplicaciones previstas. Estos aditivos son o bien orgánicos (aditivos llamados "sin cenizas") o bien organometálicos. En todos los casos se caracterizan, además de su función específica (tal como anticorrosión, antidesgaste, antioxidante, dispersante...) por una solubilidad muy buena en los aceites de base (hidrocarburos que tienen puntos de ebullición superiores a 350°C), una estabilidad térmica tan elevada como sea posible y finalmente una volatilidad tan baja como sea posible.

Los aceites después de uso o aceites usados contienen como impurezas dichos aditivos, o bien intactos, o bien de forma de productos de descomposición así como unos sedimentos (partículas de desgaste de las piezas metálicas en movimiento, polvo del aire, carbón, etc..) y unos hidrocarburos no presentes en los aceites de origen y que son indeseables. Se trata de fracciones de gasolina y de gasóleo, de productos de oxidación (tales como unos ácidos orgánicos) y productos de pirólisis. La presencia de estas diferentes impurezas hace particularmente difícil el refinado de los aceites usados.

De manera general, los aceites usados industriales tales como los definidos anteriormente presentan las características dadas en la tabla I siguiente:

TABLA I

Contenido de cloro (mg/kg)	150-2000
Contenido de fósforo (mg/kg)	300-1300
Contenido de silicio (mg/kg)	8-80
Color (ASTM D 1500)	>8
Olor (medida sensorial)	Fuerte-muy fuerte
Contenido de agua (% en peso)	0,2-12
Sedimentos (% en peso)	0,1-0,5
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	35-140
Índice de ácido (IA; mgKOH/g)	0,9-4,5
Índice de saponificación (IS; mgKOH/g)	4-17

En la tabla I anterior, los contenidos de fósforo y silicio han sido medidos por plasma, los contenidos de cloro o bien por fluorescencia X (por encima de 50 mg/kg) o bien por coulometría (por debajo de 50 mg/kg), el índice de ácido ha sido determinado según la norma francesa NFT 60112, la viscosidad ha sido medida a 40°C según el método NFT 60100, el color ha sido medido según el procedimiento ASTM D 1500, el olor ha sido medido de forma sensorial por el experimentador y el índice de saponificación ha sido medido por potenciometría.

ES 2 125 208 T3

Con el fin de separar los principales contaminantes de los aceites usados, y de mejorar su color y su olor, han sido desarrollados varios procedimientos de tratamiento por separación física y/o química así como procedimientos de refinado, esto con el fin de regenerarlos y de reutilizarlos como aceite de base, como combustible, o en una refinería de petróleo.

5 Cuando éstos están destinados a servir de aceites de base deben presentar una coloración muy débil (por lo menos inferior a 4 en la medida según la norma ASTM D 1500).

10 Cuando éstos están destinados a servir de combustible, por ejemplo en los sistemas de calefacción industrial, deben estar exentos de olor y presentar una baja acidez (a saber un índice de ácido IA inferior a aproximadamente 0,2 mgKOH/g) así como un bajo contenido de cloro, fuente de polucionantes de combustión.

15 Finalmente, cuando están destinados a ser tratados en una refinería de petróleo (craqueo catalítico o hidrogenación) deben presentar un porcentaje muy reducido de fósforo, cloro y silicio a fin de evitar la destrucción de los catalizadores (a saber preferentemente un contenido de fósforo inferior a 5 mg/kg), un contenido de cloro inferior a 35 mg/kg y un contenido de silicio inferior a 5 mg/kg).

20 Entre los procedimientos conocidos de tratamiento previo de los aceites usados por separación física, se pueden citar la destilación bajo vacío, la precipitación con la ayuda de un solvente tal como el propano (o "desasfaltado") o la ultrafiltración.

25 Estos procedimientos tienen una eficacia cierta para separar los sedimentos y, en una cierta medida, desmetalizar o clarificar los aceites usados. Dichos procedimientos físicos de pretratamiento no permiten sin embargo separar todas las impurezas presentes en los aceites usados. Así, por ejemplo, después de destilación, los aceites obtenidos tienen aún un olor muy fuerte, una acidez notable y contienen cantidades no despreciables de compuestos volátiles, cloro, fósforo y silicio.

30 Entre los procedimientos conocidos de tratamiento previo por separación química, se pueden citar en particular los que utilizan un agente alcalino. Sin embargo, estos procedimientos de los cuales la mayor parte tienen por objeto facilitar la coagulación de los sedimentos y después su separación, prevén esencialmente mejorar el comportamiento de los equipos (de destilación, y de intercambiadores reduciendo su ensuciado). Aquí también, se obtienen unos aceites totalmente impropios para una utilización como
35 aceite de base para formular lubricantes nuevos. Así, por ejemplo, los tratamientos alcalinos aplicados a los aceites usados antes de su destilación bajo vacío, si bien reducen efectivamente el olor y la acidez de los aceites resultantes, no eliminan sin embargo de forma cuantitativa los contaminantes indeseables tales como el cloro, teniendo en cuenta la condiciones en las cuales los agentes alcalinos son empleados.

40 A partir de los aceites usados así tratados previamente, se pueden refinar según diversos procedimientos, en particular por hidrogenación catalítica a presión elevada, o por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, por tratamiento con una tierra activada o también por la asociación de esos dos últimos tratamientos y en ciertos casos por una destilación después de uno de estos tratamientos.

45 La hidrogenación catalítica a presión elevada no puede sin embargo ser utilizada sin plantear problemas de desactivación del catalizador si los aceites sometidos a este tipo de tratamiento no están rigurosamente exentos de contaminantes tales como el fósforo, el cloro y el silicio. Los procedimientos de tratamiento a base de ácido sulfúrico/tierra activada generan la producción de barro ácidos y de tierras usadas que es difícil reabsorber.

50 Como estado de la técnica tal como se ha mencionado anteriormente, se pueden citar en particular las patentes siguientes:

55 FR-A-2552098 describe un procedimiento de retratamiento de aceites usados que comprende las etapas que consisten en eliminar el agua y los constituyentes volátiles, y después en proceder a un tratamiento alcalino previo a la destilación total bajo vacío, cuando tiene lugar la cual se separa la fracción alquitrán.

60 FR-A-2302335 describe un procedimiento de tratamiento de aceites minerales usados en el cual se procede a una "depuración intensa" del aceite a tratar antes de una etapa de hidrogenación como etapa de acabado del procedimiento.

FR-A-2152821 describe un procedimiento para regenerar un lubricante no acuoso para el trabajo de los metales (por ejemplo el laminado en frío), comprendiendo este procedimiento la etapa que

consiste en poner en contacto el lubricante con un hidróxido de un metal alcalino en presencia de un monoalcohol alifático, seguido preferentemente de una operación de separación mecánica de manera que se elimine el precipitado formado, por ejemplo una filtración o una centrifugación.

- 5 Los procedimientos conocidos de refinado de aceites usados presentan por tanto insuficiencias de rendimientos o dificultades de eliminación de los subproductos. Existía por tanto una necesidad cierta de la puesta a punto de un procedimiento que permita obtener, de forma simple y económica, a partir de aceites usados, unos aceites refinados que presenten todas las cualidades y propiedades requeridas.
- 10 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de refinado de aceites usados que permite obtener unos aceites refinados susceptibles de responder a los diferentes criterios de calidad y de pureza expuestos anteriormente, estando este procedimiento caracterizado porque comprende una sucesión determinada de etapas que consisten:
- 15 a) en proceder a una destilación de dichos aceites usados,
- b) en tratar el destilado resultante con un agente alcalino y en presencia de un solvente elegido entre el agua, un monoalcohol, un polialcohol y una mezcla de estos alcoholes, estando dicho agente alcalino presente en una proporción, en porcentaje en peso con respecto al peso del destilado, igual al producto $F \times (IA + IS)$, siendo F un factor multiplicador comprendido entre 2 y 50; siendo IA e IS respectivamente el índice de ácido y el índice de saponificación del destilado, efectuándose dicho tratamiento a una temperatura de aproximadamente 80 a 330°C y durante un tiempo de aproximadamente 2 a 200 mn,
- 20
- c) en lavar con agua el medio de reacción y después dejarlo decantar para recuperar la fase oleosa, y
- 25 d) en proceder a la destilación de dicha fase oleosa.

El procedimiento según la invención presenta en particular la ventaja de ser muy flexible en la medida en que puede ser adaptado, en lo que concierne a sus características, a la calidad requerida de los productos acabados. En particular, el procedimiento según la invención puede ser utilizado a continuación de uno o unos procedimientos de tratamiento previo, físico y/o químico, y/o corriente arriba de uno de los procedimientos de refinado, tales como los mencionados anteriormente.

Según un modo de realización particular del procedimiento según la presente invención, la etapa (a) de destilación se efectúa en principio a presión atmosférica, a una temperatura de aproximadamente 130 a 180°C, para eliminar el agua y recuperar la fracción de gasolinas. Se prosigue a continuación la destilación, bajo una presión de aproximadamente 650 a 12000 Pa y a una temperatura de aproximadamente 240 a 345°C, para recuperar una pequeña fracción de gasóleo y después una fracción importante, superior al 60 % del aceite usado de partida. Aunque el conjunto del destilado pueda ser sometido a la etapa ulterior, se utiliza preferentemente, según la invención, solamente la fracción importante del destilado.

Esta etapa de destilación previa es particularmente importante puesto que permite eliminar la casi totalidad de los alquitranes.

El agente alcalino utilizado en la etapa (b) del procedimiento es o bien sosa o bien potasa pero nunca una mezcla de sosa y de potasa. Preferentemente, se utiliza, según la invención, potasa. Dada la proporción de agente alcalino añadido indicada anteriormente, el pH del medio de reacción (destilado + solución de agente alcalino) es superior a 8 y está preferentemente comprendido entre 9,5 y 13.

Cuando el solvente utilizado en la etapa (b) del procedimiento es el agua, la concentración del agente alcalino en solución acuosa está preferentemente comprendida entre 50 y 96 % en peso con respecto al peso de la solución acuosa. De manera ventajosa, la solución acuosa de agente alcalino está en forma del eutéctico potasa/agua (86,7/13,3).

La solución acuosa de agente alcalino se prepara previamente y es a continuación añadida bajo agitación continua al destilado resultante de la etapa (a). La misma puede ser "sólida" a una temperatura ambiente, como es en particular el caso del eutéctico potasa/agua (86,7/13,3) cuyo empleo constituye un modo de realización particularmente preferido. En este caso, la solución "sólida" resulta fluida a la temperatura de reacción.

60

Cuando el solvente utilizado en la etapa (b) es un monoalcohol, o un polialcohol o una mezcla de éstos, la solución alcohólica utilizada es preferentemente tal que la relación molar de dicho solvente a

ES 2 125 208 T3

dicho agente alcalino está comprendida entre 2 y 20, y más particularmente entre 2,5 y 5.

Según un modo de realización preferido de la invención, se utiliza una cantidad de alcohol o de una mezcla de alcohol suficiente para asegurar en el medio de reacción una concentración de agente alcalino próxima a la saturación.

El monoalcohol o el polialcohol contiene preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, y más particularmente 2 a 5 átomos de carbono.

Entre los monoalcoholes preferidos según la invención, se pueden citar el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el sec-butanol, el tert-butanol, el isobutanol, los pentanoles, los hexanoles y los octanoles. Entre los polialcoholes preferidos según la invención, se pueden citar el etilenglicol, el di- y el trietilenglicol. Se prefiere, según la invención, utilizar unos alcoholes que presenten un punto de ebullición inferior al punto inicial de ebullición del destilado y/o que tengan una gran solubilidad en el agua puesto que su eliminación ulterior por destilación o lavado con agua es más fácil.

El medio de reacción se prepara preferentemente o bien por puesta en solución del agente alcalino en el alcohol, y después introducción en el destilado, o bien por mezcla en caliente del destilado y del alcohol y después adición del agente alcalino en forma de pastillas sólidas.

Según un modo particular de realización de la etapa (b) del procedimiento según la invención, cuando se utiliza como solvente un alcohol o una mezcla de alcoholes, el tratamiento del destilado con el agente alcalino se efectúa a reflujo del alcohol o de la mezcla de alcoholes a condición sin embargo de que no haya riesgo de pérdida por evaporación.

Según otro modo particular de realización de la etapa (b) del procedimiento según la invención, cuando se opera a temperatura elevada, y en particular cuando el solvente comprende un alcohol con punto de ebullición inferior a la temperatura de reacción elegida, el tratamiento del destilado con el agente alcalino se efectúa bajo una presión de aproximadamente 10^5 a 50×10^5 Pa, preferentemente bajo una presión de 10^5 a 25×10^5 Pa, a fin de evitar las pérdidas por evaporación.

Después del final del tratamiento alcalino, se efectúa por lo menos un lavado del medio de reacción con la ayuda de 1 a 15 % aproximadamente de agua a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 100°C . La operación de lavado con agua o etapa (c) del procedimiento según la invención permite eliminar el exceso de agente alcalino, eventualmente el alcohol si éste ha sido utilizado como solvente así como todos los productos solubles que provienen de los contaminantes y generados por el tratamiento alcalino.

Cuando la etapa de lavado con agua se efectúa en una sola operación, ésta se realiza generalmente con la ayuda de aproximadamente 10 % de agua a una temperatura de aproximadamente 100°C .

Sin embargo, según una forma de realización particularmente preferida, la etapa de lavado se realiza en dos operaciones distintas. La primera consiste en tratar el medio de reacción obtenido después de la etapa (b) con una cantidad de agua de aproximadamente 1 a 10 % y a una temperatura tan baja como sea posible, comprendida entre 20 y 90°C . La segunda consiste, después de decantación, en tratar de nuevo el medio de reacción con una cantidad de agua comprendida entre 1 y 10 % y a una temperatura tan elevada como sea posible y por lo menos igual a la de la primera operación.

Según la primera operación de lavado, la temperatura debe ser preferentemente lo más baja posible de manera que minimice los fenómenos de hidrólisis, pero suficiente para rebajar la viscosidad del medio de reacción oleoso de la etapa (b) y garantizar una velocidad de decantación suficiente.

Por el contrario, para la segunda operación de lavado, la temperatura deberá ser lo más elevada posible a fin de asegurar una buena eliminación del agente alcalino residual.

La cantidad total de agua utilizada según esta forma particular de realización está preferentemente comprendida entre 5 y 15 %.

Según una variante de esta etapa de lavado en dos operaciones distintas, la segunda operación de lavado puede efectuarse con la ayuda de una solución acuosa débilmente ácida, por ejemplo por medio de ácido clorhídrico 0,1 a 1 N.

ES 2 125 208 T3

Después de la etapa de lavado y decantación de la fase oleosa, ésta es entonces sometida a la etapa de destilación (d) que consiste en un primer tiempo en una destilación a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 70 a 270°C, para eliminar el eventual resto de solvente, y después a una presión de aproximadamente 1350 a 650 Pa y a una temperatura de aproximadamente 210 a 375°C a fin de obtener un aceite refinado y un residuo que representa menos de 5 % de la carga de partida.

Según una variante del procedimiento según la invención, la etapa (c) de lavado con agua de la fase oleosa puede ser seguida por lo menos por un tratamiento de dicha fase oleosa por hidrogenación catalítica a presión elevada, por puesta en contacto con un agente sulfonante y/o por puesta en contacto con carbón activo o una tierra activada.

Preferentemente, el agente sulfonante se elige entre el ácido sulfúrico concentrado y el ácido clorosulfónico.

La tierra activada es preferentemente una tierra mineral del tipo silicoaluminato activada por un tratamiento ácido.

En el caso del tratamiento de la fase oleosa por puesta en contacto con un agente sulfonante, este tratamiento es preferentemente seguido de una neutralización de la fase oleosa, por ejemplo por adición del agua de lavado de la etapa (c) y, preferentemente, por adición de amoníaco.

El aceite refinado o el aceite de base obtenido por el procedimiento según la invención presenta excelentes propiedades tanto físicas como químicas. El mismo está prácticamente exento de olor, tiene débil coloración y presenta muy bajos contenidos de cloro, pero también de fósforo y silicio.

Las principales características de los aceites refinados obtenidos por el procedimiento según la invención son los siguientes:

TABLA II

Contenido de cloro (mg/kg)	< 35
Contenido de fósforo (mg/kg)	< 5
Contenido de silicio (mg/kg)	< 5
Color (ASTM D 1500)	< 3
Olor (medición sensorial)	Muy débil
Contenido de agua (% en peso)	< 10 ⁻²
Sedimentos (% en peso)	Ausencia
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	< 85
Índice de ácido (IA; mgKOH/g)	< 0,05
Índice de saponificación (IS; mgKOH/g)	< 0,20

Como se puede constatar comparando las tablas I y II, el procedimiento de tratamiento según la invención es particularmente rendible en cuanto a la reducción de los principales contaminantes de los aceites usados.

Se darán ahora a título de ilustración varios ejemplos de puesta en práctica del procedimiento según la invención, a partir de aceites usados cuyas características han sido dadas anteriormente en la tabla I de la página 1 de la presente descripción.

ES 2 125 208 T3

Ejemplos 1 y 2

A partir de aceites usados de diferentes orígenes industriales se ha procedido en primer lugar a una destilación en un primer tiempo bajo presión atmosférica y luego, después de aumento de la temperatura, bajo una presión de aproximadamente 1350 Pa.

Esta destilación ha permitido obtener las fracciones siguientes

TABLA III

Fracción	Presión (Pa)	Temperatura (°C)	Proporción (% en peso)
1	1,013 x 10 ⁵	130/180	7,5 % (agua + gasolina)
2	5300-10700	240/285	9 % (gasóleo)
3	650-2000	285/345	65 %

El residuo de destilación representaba aproximadamente 18,5 % y estaba esencialmente constituido por unos alquitranes.

La fracción que representa 65 % presentaba las características siguientes:

TABLA IV

Contenido de cloro (mg/kg)	60
Contenido de fósforo (mg/kg)	27
Contenido de silicio (mg/kg)	9
Color (ASTM D 1500)	6,5
Olor (medida sensorial)	Muy fuerte
Contenido de agua (mg/kg)	< 80
Sedimentos (% en peso)	Ausencia
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	31,24
Índice de ácido (IA; mgKOH/g)	0,26
Índice de saponificación (IS; mgKOH/g)	1,30

Una parte de la fracción de destilado que representa aproximadamente 65 % ha sido tratada en las condiciones dadas en la tabla V siguiente con la ayuda de una solución acuosa de potasa al 50 % en peso con respecto al peso de la solución, a una temperatura de 300°C y bajo una presión de 14 x 10⁵ Pa y otra parte de este destilado con la ayuda del eutéctico potasa/agua (86,7/13,3), a una temperatura de 220°C y bajo una presión de 10⁵ Pa. Después del tratamiento alcalino, el medio de reacción ha sido lavado varias veces con agua llevada a una temperatura de aproximadamente 90°C a fin de eliminar el exceso de agente alcalino y los diferentes productos solubles que provienen del tratamiento alcalino.

Después de separación de la fase oleosa, ésta ha sido sometida a una destilación en principio bajo presión atmosférica y después bajo un vacío comprendido entre 650 y 1350 Pa.

ES 2 125 208 T3

Se ha recuperado así 96 % del destilado de partida.

Las características de los aceites refinados obtenidos se dan también en la tabla V. Como se puede constatar, estos dos procedimientos por tratamiento alcalino conducen a un aceite refinado que presenta 5 unas características idénticas en cuanto a la disminución de los contenidos de fósforo, silicio y cloro.

Conviene sin embargo observar que la potasa pura a utilizar para alcanzar el resultado es de 7,2 % o bien aproximadamente 45 veces la estequiometría (IA + IS) si se utiliza una solución acuosa de potasa de 50 % y de 0,47 % o sea aproximadamente 3 veces la estequiometría si se utiliza el eutéctico potasa/agua. 10

Es importante destacar por otra parte que en este último caso, la temperatura de tratamiento es mucho más baja puesto que es de 220°C en lugar de 300°C.

Se puede por tanto deducir de ello una mayor reactividad del eutéctico potasa/agua (86,7/13,3). 15

TABLA V

Ejemplos	Condiciones de Reacción				Resultados (mg/kg)		
	Temp °C	Tiempo mn	Título Sol.Aq.	KOH	P	Si	Cl
1	300	30	50	7,2	1	< 1	16
2	220	30	86,7	0,47	1	< 1	16

Ejemplos 3 a 11

30 Siguiendo el mismo modo operativo del procedimiento tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores y a partir del mismo destilado, se ha realizado la etapa (b) del tratamiento alcalino del procedimiento según la invención a unas temperaturas que varían entre 175 y 300°C por una duración de 10 a 60 minutos con n-octanol en las condiciones indicadas en la tabla VI siguiente.

35 La cantidad de agente alcalino utilizada ha sido en todos los casos por lo menos igual a dos veces la estequiometría (IA + IS) y todas las pruebas según estos ejemplos han sido efectuadas a presión atmosférica a excepción de los ejemplos 10 y 11 que han sido realizados bajo una presión de 10 x 10⁵ Pa.

40 Resulta de la tabla VI que a temperatura igual, la potasa conduce a resultados más satisfactorios en lo que concierne a la disminución de fósforo, silicio y cloro.

TABLA VI

Ej.	Temperatura °C	Tiempo mn	Alcohol		Agente Alcalino		Resultados (mg/kg)		
			Tipo	% Masa	NaOH pura	KOH	P	Si	Cl
3	175	10	n-C ₈ H ₁₇ OH	4,4	-	0,49	5	2	32
4	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	3,24	-	0,36	3	< 1	10
5	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,1	-	0,79	1	< 1	8
6	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	19,3	-	2,14	1	< 1	3

ES 2 125 208 T3

TABLA VI (Continuación)

Ej.	Temperatura °C	Tiempo mn	Alcohol		Agente Alcalino		Resultados (mg/kg)		
			Tipo	% Masa	NaOH pura	KOH	P	Si	Cl
7	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	3,24	0,36	-	2	< 1	18
8	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,1	0,79	-	2	< 1	14
9	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	19,3	2,14	-	1	< 1	12
10	250	30	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,7	-	1,29	1	< 1	20
11	300	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,2	-	0,79	1	1	5

Ejemplo 12

A partir de aceites usados de diferentes orígenes se ha obtenido, después de destilación según la técnica de los ejemplos anteriores, un destilado que presenta las características siguientes:

Contenido de cloro (mg/Kg)	72,00
Contenido de fósforo (mg/Kg)	18,00
Contenido de silicio (mg/Kg)	23,00
Color (ASTM D 1500)	7,00
Índice de ácido (IA; mg KOH/g)	0,49
Índice de saponificación (IS; mgKOH/g)	2,90

Una mitad del destilado ha sido tratada con 2,5% de potasa al 85% (o sea 2% de potasa seca) y la otra mitad ha sido tratada con 4,71% de potasa al 85% (o sea 4% de potasa seca). Los tratamientos han sido efectuados a una temperatura de 250°C durante 30 minutos aproximadamente.

La primera mitad resultante del tratamiento con 2% de potasa seca ha sido dividida en dos partes iguales.

La primera ha sido sometida a un solo lavado con la ayuda de 10% de agua a 100°C, y la segunda a las dos operaciones de lavado siguientes:

- un primer lavado con la ayuda de 5% de agua a 65°C y después decantación, con
- un segundo lavado con la ayuda de 5% de agua a 100°C

Asimismo, la segunda mitad resultante del tratamiento con 4% de potasa seca ha sido dividida en dos partes iguales.

La primera parte ha sido sometida a un solo lavado con la ayuda de 10% de agua a 100°C, y la segunda con dos operaciones de lavado siguientes:

- un primer lavado con la ayuda de 5% de agua a 65°C y después decantación con
- un segundo lavado con la ayuda de 5% de agua a 100°C.

Después de decantación, los cuatro residuos oleosos obtenidos han sido sometidos a una destilación fraccionada bajo una presión de 1300 Pa con el fin de obtener para cada uno de ellos las cuatro fracciones siguientes (temperaturas corregidas llevadas a 1 Atm)

ES 2 125 208 T3

Fracción I	264-370°C
Fracción II	370-441°C
Fracción III	441-475°C
Fracción IV	475-558°C

Los colores de las diferentes fracciones obtenidas han sido medidos según el procedimiento ASTM D 1500 y los resultados están reunidos en la tabla VII siguiente.

TABLA VII

KOH seca		2 %				4 %			
Fracciones		I	II	III	IV	I	II	III	IV
Lavado H ₂ O	1 operación	2,5	1,5	< 2,5	< 3,5	1,5	< 3	< 4	< 6
	2 operaciones	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 3,5	< 1	< 1	< 1,5	3,5

Como se puede constatar, el lavado en dos operaciones permite conducir a unos aceites que tienen un color netamente mejorado, lo que constituye un resultado particularmente inesperado.

Se ha constatado por otra parte que, con el fin de optimizar los rendimientos de productos oleosos antes de la etapa de destilación, convenía utilizar en el procedimiento de lavado en dos operaciones, una cantidad de agua cuando tiene lugar el primer lavado, superior o igual a 2 % pero inferior o igual a 10 % y preferentemente comprendida entre aproximadamente 4 a 6 % con el fin de obtener unos rendimientos del orden de 90 a 98 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de refinado de aceites usados, que contienen diversos contaminantes, **caracterizado** porque comprende una sucesión de etapas que consisten esencialmente:

5 (a) en proceder a una destilación fraccionada de dichos aceites usados, con el fin de recuperar la fracción obtenida a una temperatura comprendida entre aproximadamente 240 a 345°C bajo una presión de aproximadamente 650 a 12000 Pa,

10 (b) en tratar dicha fracción así obtenida con un agente alcalino elegido entre la sosa o la potasa y en presencia de un solvente elegido entre el agua, un monoalcohol, un polialcohol y una mezcla de estos alcoholes, estando dicho agente alcalino presente en una proporción, en porcentaje en peso con respecto al peso del destilado, igual al producto $F \times (IA + IS)$, siendo F un factor multiplicador comprendido entre 2 y 50, y siendo IA e IS respectivamente el índice de ácido y el índice de saponificación de dicho destilado, efectuándose dicho tratamiento a una temperatura de aproximadamente 80 a 330°C durante
15 un tiempo de aproximadamente 2 a 200 mn,

(c) en lavar con la ayuda de 1 a 15 % de agua el medio de reacción a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 100°C, y después dejar decantar para recuperar la fase oleosa, y
20

(d) en proceder a una destilación fraccionada de dicha fase oleosa a una presión de aproximadamente 1350 a 650 Pa y a una temperatura de aproximadamente 210 a 375°C con el fin de recuperar la fracción de aceite refinado.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente alcalino es la potasa.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque cuando dicho solvente es el agua, la concentración de agente alcalino está comprendida entre 50 y 96 % en peso con respecto al peso de la solución acuosa.
30

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agente alcalino está en forma del eutéctico potasa/agua (86,7/13,3).

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque cuando dicho solvente se elige entre un monoalcohol y un polialcohol o una mezcla de éstos, la solución alcohólica de agente alcalino utilizada es tal que la relación molar de dicho monoalcohol o polialcohol a dicho agente alcalino está comprendida entre 2 y 20.
35

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la relación molar de dicho monoalcohol o polialcohol a dicho agente alcalino está comprendida entre 2,5 y 5.
40

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, **caracterizado** porque dicho monoalcohol o polialcohol tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa (c) de lavado con agua del medio de reacción se efectúa en dos operaciones distintas, consistiendo la primera en tratar dicho medio con una cantidad de agua de aproximadamente 1 a 10 % y a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C y consistiendo la segunda, después de decantación, en tratar el medio resultante con una cantidad de agua comprendida entre 1 y 10 % y a una temperatura tan elevada como sea posible y por lo menos igual a la de la primera operación.
50

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la segunda operación de lavado se efectúa con la ayuda de una solución acuosa débilmente ácida.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fase oleosa resultante de la etapa (c) de lavado es además seguida por lo menos por un tratamiento por hidrogenación catalítica a presión elevada, y/o por puesta en contacto con un agente sulfonante o con carbón activo o una tierra activada.
55

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicho agente sulfonante se elige entre el ácido sulfúrico concentrado y el ácido clorosulfónico.
60

12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicha tierra activada es un silicoaluminato activado por tratamiento ácido.

13. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el tratamiento de la fase oleosa por puesta en contacto con un agente sulfonante es seguida por neutralización de la fase oleosa.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicha neutralización de la fase oleosa se realiza por adición de amoníaco.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55 **NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

60 Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)